

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПЛАЗМЕННЫХ ПЕЧАХ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

Аннотация

Предложена схема переработки автомобильных и химических катализаторов, с целью извлечения драгоценных металлов платиновой группы. Плавка в плазменной печи позволила добиться увеличения концентрации драгоценных металлов с 0,22 % (в катализаторе) до 3–4 % (в металл-коллекторе).

Ключевые слова: плазма, извлечение, драгоценные металлы, металлы платиновой группы.

Abstract

Scheme has been proposed recycling automobile and chemical catalysts, to recover the precious metals of the platinum group. Melting in a plasma furnace made it possible to increase the concentration of precious metals from 0,22 % (in the catalyst) to 3–4 % (in a metal reservoir).

Keywords: a plasma extraction, the precious metals, platinum group metals.

В настоящее время в мире выбрасывается большое количество автомобильных и химических катализаторов. В данной статье рассмотрена технология их переработки.

В результате процесса сгорания, отработанные газы, образовавшиеся в двигателе внутреннего сгорания, содержат много неблагоприятных для окружающей среды соединений, в том числе монооксид углерода (СО), оксиды азота (NO_x), кислотные газы (SO_x) и углеводороды (НС). Благодаря повышенному спросу на транспортные средства с малыми выбросами, большинство автомобилей с бензиновыми двигателями оборудуются трехступенчатым каталитическим конвертером (ТСК) для одновременного удаления СО, NO_x и НС из отходящих газов (рис. 1). Несколько иные окислительные нейтрализаторы, или дизельные катализаторы, используются для тяжелого дизельного топлива. Отходящие газы пробиваются через керамические монолитные «соты», содержащие множество тонких каналов квадратного сечения, формирующих большую площадь поверхности. Эти соты служат подложкой для катализатора, который наносится на внутренние поверхности с помощью протравной грунтовки. Поскольку керамический монолит хрупкий, он защищается от вибраций и ударов минеральным или металлическим «ковриком», который упаковывается вместе с ним в короб из нержавеющей стали. Затем этот короб подсоединяется к выхлопной трубе под автомобилем рядом с двигателем.

Отработанные каталитические конвертеры, снятые с транспортных средств с выработанным ресурсом, декантируют для отделения монолитных керамических «сот» от оболочки из нержавеющей стали. Поверхность керамического монолита покрыта тонким слоем, содержащим катализатор (т.е. благородные металлы). Оболочку из нержавеющей стали извлекают и направляют на переработку, а керамический монолит дробят на частицы размером 4–6 мм.

Отработавшие химические катализаторы проходят аналогичный процесс, с той разницей, что их извлекают из несущих контейнеров и доводят до размера, пригодного для подачи в плазменную печь. Это обычно зерна размером около 1 мм.

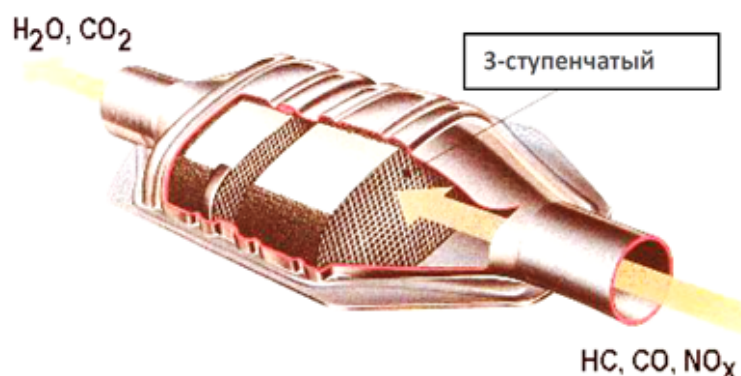


Рис. 1. Поперечное сечение каталитического нейтрализатора

В таблице 1 представлен типичный состав отработанных катализаторов. Металлы платиновой группы (МПП), содержащиеся в отработанном автомобильном катализаторе, представляют собой платину (Pt), палладий (Pd) и родий (Rh).

Таблица 1

Типичный состав отработанных катализаторов

Компоненты	Автомобильный катализатор, мас. %	Химический катализатор мас. %
Al ₂ O ₃	38,58	96,16
SiO ₂	35,87	0,19
MgO	9,71	
CeO ₂	6,06	
C	1,86	
H ₂ O	1,38	0,95
Fe ₂ O ₃	1,27	1,13
S	1,05	0,08
CaO	0,9	
P ₂ O ₅	0,58	
La ₂ O ₃	0,53	
TiO ₂	0,47	
ZrO ₂	0,4	0,60
BaO	0,33	
K ₂ O	0,26	
Металлы платиновой группы	0,22	0,34
Re	0	0,22
Pb	0,21	
Cl ₂	0,20	
TiO ₂	0,06	
Na ₂ O	0,12	
ZnO	0,08	0,05
Cr ₂ O ₃	0,07	
Mn ₃ O ₄	0,06	
Всего	100	100

Далее измельченный катализатор смешивают с флюсом (CaO для автомобильных катализаторов, CaO+SiO₂ – для химических катализаторов), магнетитом (гематит, Fe₃O₄) для обеспечения железа в качестве металла-коллектора, и с восстановителем (металлургический кокс, C). Полученную смесь перемешивают 15–30 минут для гомогенизации, после чего она готова к загрузке в плазменную печь.

После того, как плазменная печь прошла разогрев и вышла на стабильный режим, исходную смесь материалов подают через отверстия в своде печи при помощи шнековых конвейеров, работающих с заданной скоростью. Скорость подачи регулируют по потере массы в питателе. Расплавление и испарение летучих соединений обеспечивает плазменная дуга, горящая на наконечнике водоохлаждаемого 50 мм катода плазменной горелки. Флюсообразующие присадки гарантируют полное расплавление неорганического компонента в шихте при рабочей температуре печи (обычно от 1300 до 1600 °С), поскольку обеспечивается эвтектическая точка плавления всего состава, а добавки флюсов также снижают вязкость расплава, обеспечивая максимальное смешивание реагентов и восстановителя в поду печи.

Кокс восстанавливает оксид железа до металла в виде капель, а пузырьки образующегося монооксида углерода выходят через шлаковую фазу, обеспечивая хорошее перемешивание расплава. Капли железа служат средой для растворения МПГ. Более плотные железо-коллектор и МПГ опускаются на дно печи, а менее плотный шлак плавает на поверхности, откуда его непрерывно удаляют через шлаковую летку.

Печь имеет графитовый тигель, который хорошо удерживает железо-коллектор и шлак; свод и верхние секции печи охлаждаются водой и футерованы высококачественными литыми глиноземными огнеупорами, обеспечивающими эффективную термоизоляцию. Шлак отводится из печи в непрерывном режиме через погружной канал с наклоном к разливочному желобу. По мере того, как в графитовом тигле накапливается достаточный объем металлического расплава, периодически производится выпуск металла. Путь замыкания плазменного тока проходит через два графитовых электрода, расположенных в основании печи.

Катодный плазмотрон вставлен в свод печи через сферический сальниковый узел. Перемещение горелки по вертикали и его точность регулирует робот-манипулятор, обеспечивающий эффективное распределение нагрева по поду печи. Плазменный ток и, соответственно, входная мощность, регулируется системой SCADA системой для поддержания стабильного состояния процесса. Температуру сливного шлака непрерывно контролирует оптический пирометр.

Процесс плазменной плавки для переработки отработанных автомобильных и химических катализаторов представлен на рисунке 2.

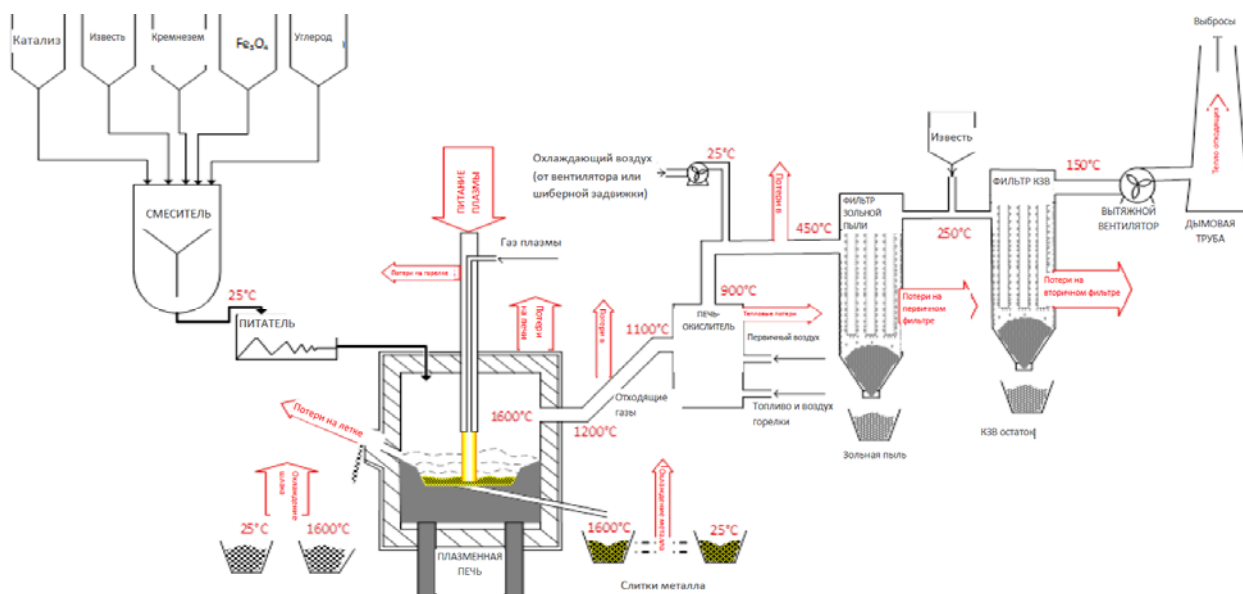


Рис. 2. Процесс плазменной плавки для переработки отработанных автомобильных и химических катализаторов

Сливной шлак из печи попадает непосредственно в горшок-улавливатель, где он застывает в стекловидные блоки. Альтернативно, вместо горшков-улавливателей применяют водоохлаждаемый конвейер для шлака. Металлический расплав и донный шлак сливают в подогретый ковш с огнеупорной футеровкой, который быстро передается на разливку. Разливка

выпущенных расплавленных продуктов на стол для заливки обеспечивает растекание шлака и металлического сплава в тонкие листы, которые можно легко измельчить для последующей переработки. Металлический расплав по своим свойствам аналогичен белому чугуно и содержит приблизительно 2–4 масс. % углерода, который обеспечивает хрупкость материала и понижает его точку плавления. Концентрация металлов платиновой группы в металлическом сплаве достигает 3–4 %.

Отходящие из печи газы состоят в основном из аргона (из плазменной горелки и после продувки газом) и монооксида углерода (из реакций восстановления), возможно также присутствие некоторых количеств пара (из влаги в исходном сырье). Отходящие газы также захватывают малое количество твердых частиц, что связано с неполным циклом переработки сырья в печи. Эффективное управление вытяжным вентилятором для поддержания требуемого давления всасывания внутри печи минимизирует перенос твердых частиц из печи, но при этом следует отметить, что чрезмерное измельчение материала шихты для получения более тонкой фракции только усугубляет данную проблему, которую неизбежно придется решать в ходе эксплуатации системы.

Отходящие из плазменной печи газы попадают в печь-окислитель (вторичная камера сгорания), с минимальной температурой работы 850 °С, при этом время пребывания газовой фазы с момента ввода окислителя составляет не менее 2 секунд. Для нагрева печи-окислителя до требуемой температуры используют регулирующую горелку. Кроме этого, нагнетательный вентилятор подает свежий воздух для сгорания в основании печи-окислителя, а оборотный воздух для обеспечения полного сгорания и охлаждения можно вводить независимо на выходе печи-окислителя. Большая часть золы, получаемой в результате сгорания, и тонких частиц, выходящих из печи, собирается в бункере печи-окислителя.

В результате плавки, охлажденный и измельченный металл-коллектор с высоким содержанием металлов платиновой группы отправляется на дальнейшей извлечение драгоценных металлов.

УДК 66.041.474

А. С. Домрачев, М. Д. Казяев

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

ТЕПЛОВАЯ РАБОТА КАМЕРНОЙ ВЕРТИКАЛЬНОЙ ПЕЧИ ДЛЯ ТЕРМООБРАБОТКИ ОПОРНЫХ ВАЛКОВ ПРОКАТНЫХ СТАНОВ

Аннотация

В работе рассмотрена тепловая работа камерной вертикальной печи после технического перевооружения, связанного с применением современных топливо сжигающих устройств и новых футеровочных материалов. До недавнего времени эта печь была оснащена горелками типа ГНП и кирпичной многослойной футеровкой. При техническом перевооружении были использованы скоростные рекуперативные горелки фирмы «Elster Kromschroder» и керамоволокнистые блоки фирмы «KERATECH». Введена система комплексной автоматизации на аппаратной базе фирмы «Siemens». Цель технического перевооружения – энерго-ресурсосбережения связанное со снижением расхода топлива и удлинением срока эксплуатации печи.

Ключевые слова: нагревательная печь; техническое перевооружение; скоростные рекуперативные горелки; волокнистая футеровка; комплексная автоматизация.

Abstract

In work the thermal work of the chamber vertical furnace is considered after the technical re-equipment associated with the use of modern fuel burning devices and new lining materials. Until